

CERTIFICATE OF MAILING BY FIRST CLASS MAIL (37 CFR 1.8)

Applicant(s): Uwe FALK et al.

Docket No.

2002DE422

Serial No.
10/518,315Filing Date
December 16, 2004Examiner
CHAWLA, JyotiGroup Art Unit
1794**USE OF COLLOIDAL ANIONIC SILICA SOLS AS CLARIFYING AGENTS**I hereby certify that this JP 2000-344509 A - 10 Pages*(Identify type of correspondence)*is being deposited with the United States Postal Service as first class mail in an envelope addressed to: The
Commissioner of Patents and Trademarks, Washington, D.C. 20231-0001 on August 5, 2008*(Date)***MARIA T. SANCHEZ***(Typed or Printed Name of Person Mailing Correspondence)*
*(Signature of Person Mailing Correspondence)***Note: Each paper must have its own certificate of mailing.**

(19)日本特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-344509

(P2000-344509A)

(43)公開日 平成12年12月12日 (2000.12.12)

(51)Int.Cl.⁷

C 01 B 33/12
A 61 K 7/00
7/027
7/42

識別記号

F I

テマコト^{*}(参考)

C 01 B 33/12
A 61 K 7/00
7/027
7/42

A 4 C 0 8 3
B 4 G 0 7 2

審査請求 未請求 請求項の数8 O L (全 10 頁)

(21)出願番号 特願2000-86637(P2000-86637)

(22)出願日 平成12年3月27日 (2000.3.27)

(31)優先権主張番号 特願平11-83990

(32)優先日 平成11年3月26日 (1999.3.26)

(33)優先権主張国 日本 (JP)

(71)出願人 000001959

株式会社資生堂

東京都中央区銀座7丁目5番1号

(72)発明者 西浜 倭二

神奈川県横浜市港北区新羽町1050番地 株式会社資生堂第一リサーチセンター内

(72)発明者 塩 庄一郎

神奈川県横浜市港北区新羽町1050番地 株式会社資生堂第一リサーチセンター内

(74)代理人 100092901

弁理士 岩橋 祐司

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 チタンシリカ複合体及びそれを配合した化粧料

(57)【要約】

【課題】 本発明の目的は、特定のシリカ担体に酸化チタンを含有させることによって、透明性及び紫外線B波長領域の防御能に優れた複合体を提供すること、またその複合体によって透明性に優れた自然な仕上がりであり、紫外線B波長領域の防御能に優れた化粧料を提供することである。

【解決手段】 前記目的を達成するために、本発明にかかるチタンシリカ複合体は、酸化ケイ素を主成分とするシリカ担体に酸化チタンを含有させたことを特徴とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 酸化ケイ素を主成分とするシリカ担体に酸化チタンを含有させたことを特徴とするチタンシリカ複合体。

【請求項2】 請求項1に記載のチタンシリカ複合体において、微粒子状の複数の酸化チタン粒子がシリカ担体中に略均一な密度で点在する形で取り込まれていることを特徴とするチタンシリカ複合体。

【請求項3】 請求項1乃至2のいずれかに記載のチタンシリカ複合体において、酸化ケイ素を析出させる際、酸化チタンを包括して得られた酸化ケイ素と酸化チタンの複合体であることを特徴とするチタンシリカ複合体。

【請求項4】 請求項1乃至2のいずれかに記載のチタンシリカ複合体において、酸化ケイ素を析出させる際、酸化チタンの前駆体を包括して得られた酸化ケイ素と酸化チタンの複合体であることを特徴とするチタンシリカ複合体。

【請求項5】 請求項1乃至2のいずれかに記載のチタンシリカ複合体において、ケイ酸塩類を析出させる際、酸化チタンを包括して得られた酸化ケイ素と酸化チタンの複合体であることを特徴とするチタンシリカ複合体。

【請求項6】 請求項1乃至2のいずれかに記載のチタンシリカ複合体において、ケイ酸塩類を析出させる際、酸化チタンの前駆体を包括して得られた酸化ケイ素と酸化チタンの複合体であることを特徴とするチタンシリカ複合体。

【請求項7】 請求項1乃至6のいずれかに記載のチタンシリカ複合体において、酸化チタン添加濃度が粉体全体の質量の0.5~90%であることを特徴とするチタンシリカ複合体。

【請求項8】 請求項1乃至7記載のいずれかに記載のチタンシリカ複合体を配合したことを特徴とする化粧料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、チタンシリカ複合体、特に紫外線防御能を有する酸化チタンの物性の向上に関する。

【0002】

【従来の技術】日焼けは紫外線のうち地上に到達する280~400nmの光線と皮膚の光感受性との関連によって起こる。この日焼けを防止するために、紫外線を吸収または遮蔽する物質を含有する日焼け止め化粧料が存在する。日焼け止め化粧料は皮膚の上に塗布することによってその効果を發揮するものである。一般に皮膚を黒化させる紫外線域において、280~320nmのUV-Bと呼ばれる紫外線は紅斑を起こす作用の紫外線であり、紅斑を伴った後に黒化を起こす。一方320~400nmのUV-Aと呼ばれる紫外線は紅斑を伴わずに直接黒化する。このような紫外線の吸収、遮蔽においては

有機物質を配合することで達成しているものも存在するが、近年では、光に対して安定であり、人体への影響も少ない無機粉末類を添加することによってその効果を得るものが主流となっている。

【0003】無機粉末としては、亜鉛華や酸化チタンなどが挙げられる。二酸化チタンは、屈折率2.3~2.6と顔料中で最も大きく、隠蔽力も白色顔料中最大で亜鉛華の2~3倍である。しかし実際の日焼け止め化粧料は、塗布したことが目立たずに日焼けを防止することが望ましい。このため、最近では、顔料級酸化チタンに比べ、白さの目立たない超微粒子状酸化チタンを配合した、自然な仕上がりがあり、しかも紫外線吸収能の優れた日焼け止め化粧料が開発されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】ところが酸化チタンの粒径を細かくすると、比表面積が大きくなることから吸油量が増大し、化粧料中の製品基剤系における分散性が悪くなり、紫外線の透過率においても悪影響を及ぼした。このため、形状を紡錘状とすることで、基剤系への分散性の向上及び、紫外線防御能を向上させることができると透明性に関しては向上があまり見られなかった。

【0005】本発明は上記課題に鑑みなされたものであり、特定のシリカ担体に酸化チタンを含有させることによって、透明性及び紫外線B波長領域の防御能に優れた複合体を提供することを目的とする。またその複合体によって透明性に優れた自然な仕上がりであり、紫外線B波長領域の防御能に優れた化粧料を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】前記目的を達成するためには、本発明にかかるチタンシリカ複合体は、酸化ケイ素を主成分とするシリカ担体に酸化チタンを含有させたことを特徴とする。また本発明において、微粒子状の複数の酸化チタン粒子がシリカ担体中に略均一な密度で点在する形で取り込まれていることが好適である。

【0007】また本発明において、酸化ケイ素を析出させる際、酸化チタンを包括して得られた酸化ケイ素と酸化チタンの複合体であることが好適である。また本発明において、酸化ケイ素を析出させる際、酸化チタンの前駆体を包括して得られた酸化ケイ素と酸化チタンの複合体であることが好適である。また本発明において、ケイ酸塩類を析出させる際、酸化チタンを包括して得られた酸化ケイ素と酸化チタンの複合体であることが好適である。また本発明において、ケイ酸塩類を析出させる際、酸化チタンの前駆体を包括して得られた酸化ケイ素と酸化チタンの複合体であることを好適である。

【0008】また本発明において、酸化チタン添加濃度が粉体全体の質量の0.5~90%であることが好適である。また本発明にかかる化粧料は、前記いずれかに記載のチタンシリカ複合体を配合したことを特徴とする。

【0009】

【発明の実施の形態】本発明は酸化チタンの有する優れた紫外線防御能と、基剤系での分散性、透明性に優れた複合体を製造するために、本発明者らが鋭意研究したところ、特定のシリカ担体と、酸化チタンが混合されたチタンシリカ複合体が有用であることを見出し、為されたものである。すなわち本発明は酸化ケイ素を主成分とするシリカ担体に酸化チタンを含有させたことを特徴とする。

【0010】本発明におけるチタンシリカ複合体は、微粒子状の複数の酸化チタン粒子がシリカ担体中に略均一な密度で点在する形で取り込まれているため、複合体は非常に透明性に富んでいるにも関わらず、優れた紫外線防御能を持つ上、基剤への分散性に富んでいる。

【0011】以下、本発明のチタンシリカ複合体の一般的な製造方法を説明する。

製造方法

本発明におけるチタンシリカ複合体の第一の製造方法としては、最も簡単に製造し得る方法として、酸化ケイ素微粒子が分散した液体に、酸化チタン微粒子が分散した液体を添加し、酸化ケイ素を析出させる際、酸化チタンを包括して複合化する方法、或いは、酸化ケイ素微粒子が分散した液体中に、酸化チタン微粒子を分散させ、酸化ケイ素を析出させる際、酸化チタンを包括して複合化する方法、酸化チタン微粒子が分散した液体中に酸化ケイ素微粒子を分散させ、酸化ケイ素を析出させる際、酸化チタンを包括させ焼成もしくは乾燥する方法などが挙げられる。

【0012】酸化ケイ素微粒子を分散させた液体としては、シリカゾルなどが例示でき、酸化チタン微粒子を分散させた液体としては、チタニアゾルなどが例示できる。なお本発明の複合体を得るために酸化ケイ素、酸化チタンはここで例示したもののみに限られるものではない。

【0013】本発明におけるチタンシリカ複合体の第二の製造方法としては、酸化ケイ素微粒子を分散させた液体に各種形態の酸化チタン前駆体を混合し、酸化ケイ素を析出させる際、酸化チタンを包括したものを焼成もしくは乾燥することにより、酸化ケイ素と酸化チタンの複合体を得るというものである。

【0014】本発明において、各種形態の酸化チタンの前駆体としては、四塩化チタン、硫酸チタン、硫酸チタニル、チタニウムテトラ-i-プロポキシド (TTIP) などが例示できるが、いずれの形態においても液体に溶解することが必要である。なお本発明の複合体を得るために酸化チタンの前駆体はここで例示した酸化チタンの前駆体のみに限られるものではない。

【0015】本発明におけるチタンシリカ複合体の第三の製造方法としては、ケイ酸塩類を析出させる各種ケイ素を含有する物質と共に、各種形態の酸化チタンを混合

し、ケイ酸塩類を析出させる際、酸化チタンを包括させ焼成もしくは乾燥することによって得るというものである。

【0016】ケイ酸塩類を析出させる原料としては、各種のケイ素を含有する物質を用いることができる。ケイ素を含有する物質としていくつか例示すれば、ケイ酸塩、シリコンアルコキシド、水ガラスなどが挙げられる。ケイ酸塩としては、 Na_2SiO_3 、 Na_4SiO_4 等が挙げられる。また、シリコンアルコキシドとしては、テトラメチルオルトリシケート、テトラエチルオルトリシケートなどが挙げられる。また、水ガラスとしては、例えば JIS 1号、JIS 2号、JIS 3号などが挙げられる。なお本発明の複合体を得るためにケイ素を含有する物質はここで例示したもののみに限られるものではない。

【0017】本発明におけるチタンシリカ複合体の第四の製造方法としては、ケイ酸塩類を析出させる各種ケイ素を含有する物質を析出させる際、各種形態の酸化チタンの前駆体を包括させ、焼成もしくは乾燥することによって酸化ケイ素と酸化チタンの複合体を得るというものである。

【0018】前記それぞれの方法において酸化ケイ素或いはケイ酸塩類を析出させ、酸化チタン或いはその前駆体を包括させるには、酸または塩基を添加する方法などが挙げられるが酸化ケイ素或いはケイ酸塩類を析出させ、酸化チタン或いはその前駆体を包括させうるものであればどのような方法であっても特に限定されない。また第三、四の方法において、WO 98/14399 に記載されたメソポーラス粉体の製造方法に準じた特定の条件で酸化ケイ素を析出させると微粒子状メソポーラス粉体や、外径が 20~200 nm で長手方向にメソ孔が伸長していることを特徴とする棒状メソポーラス粉体、或いはメソ孔をほとんど有さない棒状マクロポーラス粉体の形態をとったチタンシリカ複合体を製造することもできる。

【0019】ここで前記微粒子状メソポーラス粉体、棒状メソポーラス粉体、棒状マクロポーラス粉体の形態をとる本発明のチタンシリカ複合体の製法を説明する。

各ポーラス粉体の形態をとる本発明の製造方法

前記ポーラス粉体の製造方法は、ケイ酸塩を溶解する溶解工程、ケイ酸をミセル上に析出させる縮合工程、界面活性剤を除去する除去工程からなる。以下各ポーラス粉体の製造方法を説明する。微粒子状メソポーラス粉体は $0 < \text{SiO}_2 / \text{Y}_2\text{O} < 2$ のケイ酸塩 (Y : アルカリ金属原子) を 0.1~5.0 M 濃度、カチオン界面活性剤の存在下、pH 1.1 以上で溶解し、pH を 10.5 以下として前記カチオン界面活性剤で棒状ミセルを形成させるとともにケイ酸を棒状ミセル上に析出させ、析出により形成されたケイ酸塩を外殻としたミセル状析出物よりカチオン界面活性剤を除去することで得られる。

【0020】棒状メソポーラス粉体は上記の微粒子状メソポーラス粉体の製造方法において、溶解工程でケイ酸塩を0.3~1.3M濃度で溶解し、縮合工程でpHを30分以内に10.5以下とすることで得られる。また棒状マクロポーラス粉体は上記の微粒子状メソポーラス粉体の製造方法において、溶解工程でケイ酸塩を1.3~2.0M濃度で溶解し、縮合工程でpHを30分以内に10.5以下とすることで得られる。

【0021】前記製造過程において酸化チタン或いはその前駆体の水溶液をいずれかの工程で添加することによって各ポーラス粉体の形態をとった本発明のチタンシリカ複合体を得ることができる。複合化させる酸化チタン或いはその前駆体の水溶液をケイ酸塩の溶解工程、縮合工程、活性剤除去工程のいずれの工程で添加しても、得られたチタンシリカ複合体の透明性、基剤への分散性、紫外線防御能に変わりはないことがわかっている。

【0022】このように各ポーラス粉体の形態をとるチタンシリカ複合体であると単純なシリカとチタンを混合させたものより、シリカ担体中のチタン粒子の分散性が向上し、紫外線遮蔽効果がさらに良好となることが確かめられた。またさらに、メソ細孔、あるいはマクロ細孔によって、粉体の比表面積が通常のシリカ粉体よりも大きくなるため、吸油量が大きくなる。よって各ポーラス粉体のチタンシリカ複合体を化粧料に配合した場合、配合された化粧料は経時に対する化粧持ちが向上されることがわかった。

【0023】なお、本発明において、得られた複合体における酸化チタンの添加濃度は全体の質量に対し、酸化チタンの質量の割合が、0.5~90重量%、より好ましくは1~85重量%含有されていることが好適である。酸化チタンの添加量が0.5重量%以下であると、紫外線防御効果は認められるものの実用性に乏しく、90重量%以上であると紫外線防御効果が頭打ちになり向上が認められない上に、透明性が悪くなってしまう。

【0024】以下、本発明の実施例を挙げ、本発明の実施形態をさらに詳細に説明する。なお本発明はこれらの実施形態に限定されるものではない。

【実施例】【実施例1】第三の製造方法に基づいてチタンシリカ複合体の製造を行った。0.5Mメタケイ酸ナトリウム水溶液100mLに、ベヘニルトリメチルアンモニウムクロライド(BTC)0.01molを溶解し、この水溶液に15%チタニアゾル40mLを加えた。このときの温度は70°Cであった。塩酸を用いて、pHを8前後に調整した後、この分散液を沪過し、その残留物を水洗いして乾燥させた後700°Cにて焼成し、微粒子状メソポーラス粉体の形態をとったチタンシリカ複合体を得た。

【0025】【実施例2】第四の製造方法に基づいてチタンシリカ複合体の製造を行った。0.5Mメタケイ酸ナトリウム水溶液100mLに、ベヘニルトリメチルアン

モニウムクロライド(BTC)0.01molを溶解し、この水溶液に塩酸と酸化チタンとして3g分の四塩化チタンを加えてpHを8前後に調整した。このときの温度は70°Cであった。その後、この分散液を沪過し、その残留物を水洗いして乾燥させた後700°Cにて焼成し、微粒子状メソポーラス粉体の形態をとったチタンシリカ複合体を得た。

【0026】【実施例3】第四の製造方法に基づいてチタンシリカ複合体の製造を行った。0.5Mメタケイ酸ナトリウム水溶液100mLに、ステアリルトリメチルアンモニウムクロライド(STC)0.01molを溶解し、この水溶液に塩酸と酸化チタンとして3g分の硫酸チタニルを混合した水溶液を加えてpHを8前後に調整した。このときの温度は70°Cであった。その後、この分散液を沪過し、その残留物を水洗いして乾燥させた後700°Cにて焼成し、微粒子状メソポーラス粉体の形態をとったチタンシリカ複合体を得た。

【0027】【実施例4】第四の製造方法に基づいてチタンシリカ複合体の製造を行った。チタニウムテトラ-i-プロポキシド(TTIP)3gをイソプロピルアルコール9gに溶解し、この水溶液に水2.5gを添加して水酸化チタンを得た。その後0.5Mメタケイ酸ナトリウム水溶液100mLに、ベヘニルトリメチルアンモニウムクロライド(BTC)0.01molを溶解し、この水溶液に前記過程で得られた水酸化チタン水溶液を加えた。このときの温度は70°Cであった。塩酸を用いて、pHを8前後に調整した後、この分散液を沪過し、その残留物を水洗いして乾燥させた後700°Cにて焼成し、微粒子状メソポーラス粉体の形態をとったチタンシリカ複合体を得た。

【0028】【実施例5】第一の製造方法に基づいてチタンシリカ複合体の製造を行った。10%シリカゾル50mLと10%チタニアゾル50mLを混合攪拌し、この水溶液を真空中に静置して、真空乾燥させた後、700°Cにて焼成して微粒子状のチタンシリカ複合体を得た。

【0029】【実施例6】第二の製造方法に基づいてチタンシリカ複合体の製造を行った。10%シリカゾル50mLと酸化チタンとして3g分の四塩化チタン水溶液を加えて混合攪拌し、この水溶液を真空中に静置して、真空乾燥させた後、700°Cにて焼成して微粒子状のチタンシリカ複合体を得た。

【0030】【実施例7】第四の製造方法に基づいてチタンシリカ複合体の製造を行った。0.5Mメタケイ酸ナトリウム水溶液100mLに、ベヘニルトリメチルアンモニウムクロライド(BTC)0.01molを溶解し、この水溶液に15%チタニアゾル40mLを加えた。このときの温度は70°Cであった。塩酸を用いて、30分以内にpHを8前後に調整した後、この分散液を沪過し、その残留物を水洗いして乾燥させた後700°Cにて焼成し、棒状メソポーラス粉体の形態をとったチタ

ンシリカ複合体を得た。

【0031】[実施例8]第四の製造方法に基づいてチタンシリカ複合体の製造を行った。1.5Mメタケイ酸ナトリウム水溶液100mLに、ベヘニルトリメチルアモニウムクロライド(HTC)0.03molを溶解し、この水溶液に15%チタニアゾル40mLを加えた。このときの温度は70°Cであった。塩酸を用いて、30分以内にpHを8前後に調整した後、この分散液を済過し、その残留物を水洗いして乾燥させた後700°Cにて焼成し、棒状マクロポーラス粉体の形態をとったチタンシリカ複合体を得た。

【0032】前述の各実施例で得られたチタンシリカ複合体は、細かい微粒子状の酸化チタン粒子が、シリカ担体中に特定の距離を隔てて点在するように複数存在しており、高い透明性を有していた。得られたチタンシリカ複合体を目視により観察したところ酸化チタン特有の隠蔽性の強い白色顔料の色彩は観察されず、半透明～白色の粉体であった。実施例1～4、7、8のようにポーラス粉体の形態をとったチタンシリカ複合体の粒度分布を調べたところ、0.5～50μm間に分布していた。よって粒径の調整が必要な場合にはふるい等によって調整をすることで、所望の粒径にそろえることが可能である。また本発明におけるチタンシリカ複合体の粒径は、有用な効果を失わない限りにおいて必要に応じて湿式、或いは乾式による粉碎などによって粒径を操作することが可能である。

【0033】統一メソポーラス粉体の形態をとる本発明のチタンシリカ複合体のX線回折パターンを調べることにより、シリカ担体中に含有されるに酸化チタンの量を変化させると、得られた複合体にどのような違いが見られるかを調べた。

【0034】図1は、微粒子状メソポーラス粉体の形態をとったチタンシリカ複合体のX線回折パターンである。試料としては、酸化チタンの含有量が5wt%、1

wt%、63wt%である3種類を用いた。この図1からポーラス粉体の形態をとるチタンシリカ複合体が有する細孔は酸化チタンの含有量と密接に関係していることが確認された。このことは酸化チタンが各ポーラス粉体の細孔に担持されているということを意味するものではなく、酸化チタンを添加されていることが各ポーラス粉体の結晶化の過程に何らかの影響を及ぼして、細孔の生成に影響を与えているものと思われる。逆に考えればこの性質を利用して、ある程度の表面積の調整ができると言える。

【0035】比較実験

本発明の複合体の透明性、紫外線防御能、基剤系における分散性が、従来の微粒子状酸化チタンと比較してどの程度向上されたかを調べるために比較試験を行った。試料には、実施例1で得られた粉体を使用し、比較対象として従来紫外線防御に用いられてきた短軸側が0.01～0.02μm、長軸側が0.05～0.1μmの粒径を持つ微粒子状酸化チタン(市販品：石原産業製)を使用した。さらに実施例1の工程で15%チタニアゾルを加えずに微粒子状メソポーラス粉体だけを製造し、前記微粒子状酸化チタンをその表面に吸着させたものも比較対象として使用した。

【0036】測定は次のように行われた。紫外線防御能については、まず、酸化チタンの含有量が3%となるよう、実施例1、微粒子状酸化チタン、酸化チタン表面吸着メソポーラス粉体をそれぞれヒマシ油に混合し、各々の粉体とヒマシ油のスラリーを作成し、各スラリーを3本ローラでそれぞれ混練した。混練が終了したら、10μm厚のアクリケーターで石英板上に塗膜を形成し、その塗膜の紫外線透過率を分光光度計(U-3410、日立製作所製)にて測定した。作成した試料に混合されている混合物を表1に記載しておく。

【0037】

【表1】

ヒマシ油への混合物	
実施例9	実施例1
比較例1	微粒子状酸化チタン
比較例2	酸化チタン表面吸着メソポーラス粉体

【0038】表1にあるように実施例1・ヒマシ油スラリーを実施例9、微粒子状酸化チタン・ヒマシ油スラリーを比較例1、酸化チタン表面吸着メソポーラス粉体・ヒマシ油スラリーを比較例2と呼ぶこととする。

【0039】透明性、分散性については、前記試験で得られた実施例9、比較例1、比較例2を10μm厚のアクリケーターで黒色紙上に塗膜を形成し、目視観察によって行った。

【0040】図2は実施例9、比較例1、比較例2の紫外線透過率の測定結果である。図2の結果から、実施例

9は、290～320nmのUV-B領域の紫外線透過率は、20%以下に抑えており、320～400nmのUV-A領域の紫外線は波長が長くなるに従い、透過率が上がって行くものの、350nmまでは、比較例1よりも良好に紫外線を遮断していることがわかる。これに対し比較例1は、290～320nmのUV-B領域の紫外線透過率が、25%以上になっており、350nm以上の波長でのUV-A領域の紫外線透過率においては、実施例9よりも良好に紫外線を遮断しているものの、その透過率も大きな差異は認められず、本発明の目

的とするUV-B領域の紫外線防御能に優れるという点では、実施例9に格段に劣るものであるといえる。

【0041】さらに注目すべき点は、可視領域における透過率である。光の波長が長くなるにしたがい、実施例9と比較例1の透過率の差異は無くなっているものの実施例9の方が比較例1よりも可視領域全般において透過率が高いことを示している。このことから本発明におけるチタンシリカ複合体は、微粒子状酸化チタンを配合したものよりも透明性に優れていることがうかがえる。比較例2については、多少比較例1よりも優れた結果が得られたが、比較例1の特性とほぼ変わらない結果であった。

【0042】続いて、目視観察によって黒色紙上に塗布された透明性と分散性の結果を次の表2に記載する。評価の記載方法は、透明性については、透明性があるを○、多少白さが目立ち、透明性が少ないを△、白さが目立ちあまり透明性がないを×とした。分散性については、凝集が認められないを○、凝集は認められるがその密度は少ないを△、凝集が認められるを×としてある。

【0043】

【表2】

	実施例9	比較例1	比較例2
透明性	○	×	△
分散性	○	×	△

【0044】実施例9を観察したところ、実施例9は、塗布面の色彩がすりガラスを通したように見え、塗膜の透明性が顕著に観察された。さらに凝集などを起こしているような塊は観察されなかった。

【0045】これに対し比較例1は、塗布面の色彩が白っぽく浮き上がっているように観察された。さらに所々で小さいながらも点状の白い粒が多数観察されたことから凝集を起こしているものと思われる。

【0046】また比較例2は、比較例1ほど白くは見えないが、やはり塗布面の色彩が白っぽく浮き上がっているように観察された。これは、メソポーラス粉体との表面吸着によって、粉体を酸化チタンでコートしたようになっているため、微粒子状酸化チタンが示す色彩が粉体全体に付与された形になり、ポーラス粉体の形状が酸化チタンによって引き立てられてしまうためと思われる。さらに比較例1より格段に少なかったが、所々でやはり点状の白い粒が多数観察された、これは、表面吸着状態から遊離した微粒子状酸化チタンが比較例1同様に凝集を起こすためと思われる。

【0047】このように本発明におけるチタンシリカ複合体を配合した実施例9は、従来の微粒子状酸化チタンと比較して透明性、分散性、紫外線防御能において向上していることが確かめられた。そしてその効果は、酸化チタンを表面吸着によって単純に担持させただけでは得られない効果であることもわかった。

【0048】なお、実施例9には、実施例1で得られた複合体を使用したが、実施例2～8で得られた複合体についても同様の試験を行ったところ、比較実験で得られた結果とほぼ同様の結果を示した。

【0049】以上のように本発明のチタンシリカ複合体は、優れた紫外線防御能を備える上に、透明性や基剤への分散性に富むため、紫外線防御能が必要とされる様々なものに配合することができる。特に化粧料に配合された場合、配合された化粧料に優れた紫外線防御能と、自然な仕上がり及び優れた使用感を付与することができる。

【0050】本発明のチタンシリカ複合体は、シリカ担体中に酸化チタンを含有させているため、熱的、化学的にも安定であり、前記比較実験で用いたヒマシ油のような油分に加え、水、粉末、界面活性剤、低級アルコール、多価アルコール、保湿剤、防腐剤、高分子、酸化防止剤、香料、各種薬剤等を本発明の持つ紫外線防御効果を損なわない質的、量的範囲で配合することができる。

【0051】本発明のチタンシリカ複合体とともに配合され得る粉末としては、通常化粧料において用いられる粉末を挙げることができる。例えば、無機顔料、パール顔料、金属粉末顔料、有機顔料、天然色素等が挙げられるが、上記粉末に限定されるものではない。

【0052】本発明のチタンシリカ複合体とともに配合され得る油分としては、通常化粧料において用いられる油分を挙げることができる。例えば、液体油脂、固体油脂、ロウ、炭化水素、高級脂肪酸、高級アルコール、エステル油、シリコーンなどが挙げられるが、上記油分に限定されるものではない。またこれらの油分は、1種または2種以上を任意に選択して用いることができる。

【0053】本発明のチタンシリカ複合体とともに配合され得る界面活性剤としては、通常化粧料に配合され得る界面活性剤をそのイオン性の有無に関わらず用いることができる。例えば、アニオン界面活性剤、カチオン界面活性剤、両性界面活性剤、親油性非イオン系界面活性剤、親水性非イオン系界面活性剤等が挙げられる。なお本発明は前記界面活性剤のみに限定されるものではない。また、これらの界面活性剤は、1種或いは2種以上を任意に選択して配合することが可能である。

【0054】本発明のチタンシリカ複合体を配合した化粧料の取り得る形態は特に限定されず、例えば粉末状、クリーム状、スティック状、ペンシル状、液体状等、その用途に応じて各種形態をとることが可能であり、化粧下地、ファンデーション、白粉、頬紅、口紅、マスク、アイシャドー、アイライナー、クリーム、乳液、ローション等各種化粧料を提供することができる。

【0055】酸化チタンは光、特に紫外線の照射によって光触媒として作用することが知られている。このような光触媒作用によって、何らかの基剤系に配合された場

合、それら基剤中の他成分を変質させてしまう可能性もある。本発明は、シリカ担体と酸化チタンを複合化することにより、このような光触媒活性をある程度抑えることが可能となるため、アナターゼ型の酸化チタンを用いたとしても、酸化チタンの光触媒作用を抑え、光触媒作用によって引き起こされる問題はほぼクリアできる。

【0056】しかし、ルチル型の酸化チタンは光触媒としての活性が少ないため本発明においてルチル型の酸化

チタンを用いることは他成分の変質等を考慮したときに非常に有用である。よって本発明に複合化する酸化チタンは、結晶型がアモルファス型やルチル型であることが好適である。

【0057】以下、本発明のチタンシリカ複合体を配合した化粧料について説明する。なお配合表において示された数値の単位は重量%である。

[处方例1]

O/W乳液型サンスクリーン

1. 本発明のチタンシリカ複合体	10
2. 亜鉛華	5
3. ステアリン酸	2
4. セチルアルコール	1
5. ワセリン	5
6. シリコン油	2
7. 流動パラフィン	10
8. グリセリルモノステアリン酸エステル（自己乳化型）	1
9. ポリオキシエチレン（25モル）モノオレイン酸エステル	1
10. ポリエチレングリコール1500	5
11. ビーガム	0.5
12. 精製水	57.5
13. 香料	適量
14. 防腐剤	適量

【0058】精製水にポリエチレングリコールを加え加熱溶解後、亜鉛華、ビーガムを加えホモミキサーで均一に分散し70℃に保つ（水相）。他の成分を混合し加熱溶解して70℃に保つ（油相）。水相に油相を加えホモミキサーで均一に乳化分散し、乳化後かき混ぜながら35℃まで冷却する。以上のようにしてO/W乳液型サン

スクリーンを得た。得られたサンスクリーンを、10名の専門パネルにより、官能試験を行なったところ、使用感も良好で、色も素肌になじむという評価を得られた。また数日間使用してもらい日焼け防止効果について試験したが、日焼けせず良好であるという評価が得られた。

【0059】

[处方例2]

オイル型サンタン化粧料

1. 本発明のチタンシリカ複合体	1.5
2. 流動パラフィン	61.5
3. オリーブ油	37
4. 香料	適量
5. 酸化防止剤	適量

【0060】上記各成分を混合し、よくかき混ぜてオイル型サンタン化粧料を得た。官能試験を行なったところ、日焼けによる紅斑は起こらないにも関わらず、小麦色に

日焼けでき、使用感も良く、色も素肌になじむという良好な評価が得られた。

【0061】

[处方例3]

パウダーファンデーション

1. 本発明のチタンシリカ複合体	12
2. 雲母チタン	6
3. タルク	15
4. セリサイト	25
5. 酸化鉄	5
6. 球状ナイロン粉末	2
7. 球状PMMA粉末	4
8. 硫化ホウ素粉末	1

9. マイカ	残余
10. ポリエーテル変性シリコーン	0. 5
11. セスキイソステアリン酸ソルビタン	1
12. 流動パラフィン	3
13. ジメチルポリシロキサン	1
14. ワセリン	2
15. パラメトキシケイ皮酸2-エチルヘキシル	2
16. トリイソオクタン酸グリセリン	0. 5
17. 防腐剤	適量
18. 香料	適量

【0062】上記1~9の成分を均一に混合し、これに加熱溶解した10~18の成分を加えて再び均一に混合し、容器に充填することによってパウダーファンデーションを調整した。このパウダーファンデーションで官能

試験を行ったところ素肌の色に近い演色をし、使用感も優れ、日焼け防止効果も高いという評価が得られた。

【0063】

[処方例4]

口紅

1. 本発明のチタンシリカ複合体	8
2. 雲母チタン	4
3. カルナバロウ	1
4. キャンデリラロウ	2
5. セレンシ	10
6. トリイソオクタン酸グリセリン	9
7. ジイソステアリン酸グリセリン	13
8. ジメチルポリシロキサン(粘度: 90,000mPa·s at 25°C)	5
9. ジメチルポリシロキサン(粘度: 10mPa·s at 25°C)	5
10. シリコーン樹脂	8
11. スクワラン	残余
12. ヒドロキシプロピル-β-シクロデキストリン	1
13. マカデミアナッツ油脂肪酸コレステリル	3. 5
14. 合成ケイ酸ナトリウムマグネシウム	0. 5
15. 穀水性シリカ	0. 5
16. 精製水	2
17. 色剤	適量
18. 防腐剤	適量
19. 香料	適量

【0064】60°Cに加熱した13に14、15を分散させ、これに均一溶解した12と16を加えて十分攪拌し、別に加熱溶解しておいた3~11に加えてさらに十分に攪拌する。そして1、2および16~18の各成分を加えて攪拌し、分散させ、その後容器に充填して口紅を得た。この処方例4で得られた口紅は優れた紫外線防止効果を有するものであった。

【0065】

【発明の効果】以上、説明したように本発明によれば、

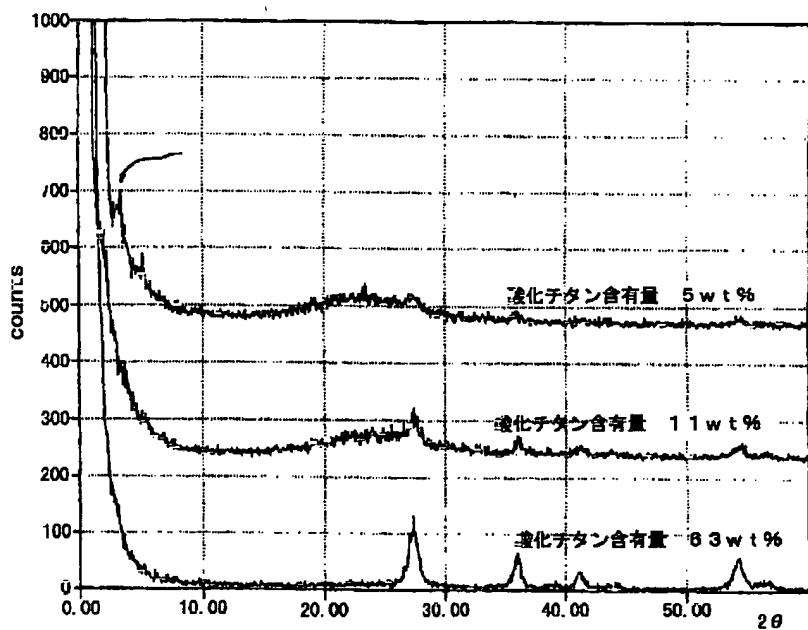
透明性、基剤への分散性、B波長領域の紫外線防御能に優れたチタンシリカ複合体を提供することができる。また本発明の化粧料によれば、チタンシリカ複合体を配合することにより、優れた紫外線防御能を備えている。

【図面の簡単な説明】

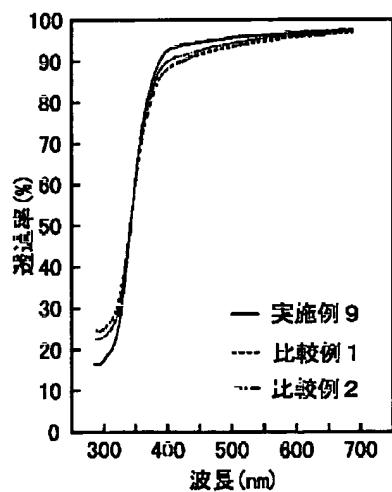
【図1】図1は、微粒子状メソポーラス粉体の形態をとったチタンシリカ複合体のX線回折パターンである。

【図2】図2は実施例9、比較例1、比較例2の紫外線透過率の測定結果である。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

Fターム(参考) 4C083 AA082 AA122 AB152 AB171
AB172 AB212 AB232 AB242
AB372 AB432 AB442 AC012
AC022 AC072 AC242 AC342
AC402 AC422 AC432 AC442
AD042 AD072 AD092 AD152
AD162 AD252 AD492 BB25
CC01 CC12 CC13 CC19 DD01
DD11 DD17 DD23 DD30 DD33
EE07 EE17 FF01 FF05 FF06
4G072 AA25 AA37 BB05 GG02 UU30